

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910066678.9

[51] Int. Cl.
C07F 5/00 (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01)

[43] 公开日 2009年9月23日

[11] 公开号 CN 101538275A

[22] 申请日 2009.3.24

[21] 申请号 200910066678.9

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 廖伍平 李艳玲

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公
司

代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

[54] 发明名称

杯芳烃化合物多孔吸水材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一类具有吸水性能的杯芳烃化合物多孔材料及其制备方法。材料的结构式为 $M_x Ln (PHEN)_2 (C_4AS) \cdot yH_2O$, M 为锂、钠、钾、铷、铯、铊或有机铵, Ln 为钪、钇或镧系元素, PHEN 为邻菲啰啉, C_4AS 为杯四芳烃磺酸根, x 为 0 ~ 1.0, y 为 1 ~ 15。该材料是由杯芳烃和金属离子通过以共价键配位而成的三维网络, 网络中平行的一维孔道相互连接形成了三维孔隙。材料采用水热法制备。该材料选择性可逆吸附水汽或小分子蒸汽如甲醇, 吸附量达到自重的 23%, 稳定温度可达到 390℃, 易再生, 多次循环不影响吸附性能。

1、杯芳烃化合物多孔吸水材料，其特征在于，该吸水材料的化学式为 $M_xLn(PHEN)_2(C_4AS)\cdot yH_2O$ ，式中 M 为锂、钠、钾、铷、铯、氨或有机铵，Ln 为钇、铈或镧系元素，PHEN 为邻菲啰啉，分子式为 $C_{12}H_8N_2$ ， C_4AS 为杯四芳烃磺酸根，分子式为 $(C_{28}H_{20}O_{16}S_4)^{4-}$ ，x 为 0~1.0，y 为 1~15；该材料是以杯芳烃作为配体，通过共价键与金属离子配位而形成的三维网络，网络中平行的一维孔道也通过共价键的形式相互连接形成了三维孔隙。

2、如权利要求 1 所述的杯芳烃化合物晶体吸水材料的制备方法，其特征在于步骤和条件如下：反应原料是杯四芳烃磺酸盐，稀土氯化物和邻菲啰啉，它们的摩尔比依次为 1.0~5.0: 1.0~5.0: 1.0~10.0，反应温度为 120~160℃，反应液 pH 值为 1~6，反应时间 1~7 天，得到杯芳烃化合物多孔吸水材料；所述的杯四芳烃磺酸盐包括锂盐、钠盐、钾盐、铷盐、铯盐、氨盐或有机铵盐；所述的有机铵为四甲基铵、四乙基铵、四丙基铵或四丁基铵；所述的稀土氯化物包括氯化钇、氯化铈或镧系氯化物。

杯芳烃化合物多孔吸水材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及的是杯芳烃化合物多孔吸水材料。

背景技术

吸水材料的特殊性能和应用前景吸引着国内外学者的普遍关注，纷纷开展研究和开发新型吸水材料的工作。J. L. Atwood, G. William Orr, J. Barbourl 等公开了名为 Composition for operating a replenishable fuel cell comprises a stable guest-host assembly having a spheroidal host assembly formed of trimers of calixarene molecules in a hexagonal close-packed assembly 的专利（美国专利，US2003212301-A1）。该化合物是通过杯芳烃和客体形成亚单元，这些亚单元通过范德华作用力堆积形成一维孔道，这些孔道再通过范德华作用力堆积成类球形的结构。当温度超过 150℃时，化合物结构被破坏。目前，制备成具有孔洞的或形态各异的三维纳米材料，都是分子间弱的相互作用力形成的，所以化合物稳定温度多数在 200℃以内。

发明内容

为了解决已有技术存在的问题，本发明提供了杯芳烃化合物多孔吸水材料及其制备方法。该吸水材料的化学式为 $M_xLn(PHEN)_2(C_4AS) \cdot yH_2O$ ，式中 M 为锂、钠、钾、铷、铯、铊或有机的铵，Ln 为钇、铈或镧系元素，PHEN 为邻菲啰啉，分子式为 $C_{12}H_8N_2$ ， C_4AS 为杯四芳烃磺酸根，分子式为 $(C_{28}H_{20}O_{16}S_4)^{4-}$ ，x 为 0~1.0，

y 为 1~15。

本发明提供的杯芳烃化合物多孔吸水材料制备方法的步骤和条件如下：反应原料是杯四芳烃磺酸盐，稀土氯化物和邻菲啰啉，它们的摩尔比依次为 1.0~5.0: 1.0~5.0: 1.0~10.0，反应温度为 120~160℃，反应液 pH 值为 1~6，反应时间 1~7 天，得到杯芳烃化合物多孔吸水材料；所述的杯四芳烃磺酸盐包括锂盐、钠盐、钾盐、铷盐、铯盐、铵盐或有机铵盐；所述的有机铵为四甲基铵、四乙基铵、四丙基铵或四丁基铵；所述的稀土氯化物包括氯化钇、氯化铈或镧系氯化物。

该杯芳烃化合物多孔吸水材料的表征结果如下：

分子式： $C_{208}H_{227.34}N_{16}O_{105.67}S_{16}Eu_4Na_4$ ，四方晶系；

空间群： $P4_2/mcm$ ；

晶胞参数： $a=18.9201 \text{ \AA}$ ， $b=18.9201 \text{ \AA}$ ， $c=21.2096 \text{ \AA}$ ，

$\alpha = 90.000^\circ$ ， $\beta = 90.000^\circ$ ， $\gamma = 90.000^\circ$ ；

分子式： $C_{208}H_{236}N_{16}O_{110}S_{16}Ce_4Na_4$ ，四方晶系；

空间群： $P4_2/mcm$ ；

晶胞参数： $a=19.3791 \text{ \AA}$ ， $b=19.3791 \text{ \AA}$ ， $c=20.6569 \text{ \AA}$ ，

$\alpha = 90.000^\circ$ ， $\beta = 90.000^\circ$ ， $\gamma = 90.000^\circ$ 。

有益效果：本发明提供的杯芳烃化合物多孔吸水材料是以杯芳烃作为配体，通过共价键与金属离子配位而形成的三维网络，网络中平行的一维孔道也通过共价键的形式相互连接形成了三维孔隙。这种全部以共价键形式结合的三维纳米材料，稳定性高，稳定温度可达到 390℃。

本发明提供的杯芳烃化合物多孔吸水材料能选择性可逆吸附水汽或小分子蒸汽（如甲醇），吸附量达到自重的 23%，稳定温度达到 390℃；材料容易再生，真空下加热处理即可再生，且再生后不影响吸附性能，可循环使用 10 次以上。多次循环使用不影响吸附性能。可用于特殊环境中的除湿和脱气，在生物、医药、环境等多个领域具有很好的应用前景。

附图说明

图 1 为杯芳烃化合物多孔吸水材料骨架的晶体结构图。

图 2 为晶体材料热重分析图。

图 3 为水蒸汽吸附和脱附曲线图。

具体实施方式

实施例 1： 本发明提供的杯芳烃化合物多孔吸水材料用水热法制备，反应原料是杯四芳烃磺酸钠， $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和邻菲啰啉，其摩尔比依次为 1.0：1.0：1.0，反应温度 120℃，反应液 pH 值为 4，反应时间 4 天，得到三维孔洞吸气吸水晶体材料。

实施例 2： 本发明提供的杯芳烃化合物多孔吸水材料用水热法制备，反应原料是杯四芳烃磺酸钠， $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和邻菲啰啉，其摩尔比依次为 1.0：1.0：1.0，反应温度 140℃，反应液 pH 值为 4，反应时间 4 天，得到三维孔洞吸气吸水晶体材料。

实施例 3： 本发明提供的杯芳烃化合物多孔吸水材料用水热法制备，反应原料是杯四芳烃磺酸钠， $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和邻菲啰啉，其摩尔比依次为 1.0：1.0：1.0，反应温度 160℃，反应液 pH 值为 4，反

应时间 4 天，得到三维孔洞吸气吸水晶体材料。

实施例 4： 本发明提供的杯芳烃化合物多孔吸水材料用水热法制备，反应原料是杯四芳烃磺酸铷， $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和邻菲啰啉，其摩尔比依次为 1.0: 1.0: 1.0，反应温度 130°C ，反应液 pH 值为 6，反应时间 5 天，得到三维孔洞吸气吸水晶体材料。

实施例 5： 本发明提供的杯芳烃化合物多孔吸水材料用水热法制备，反应原料是杯四芳烃磺酸铽， $\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和邻菲啰啉，其摩尔比依次为 1.0: 1.0: 1.0。反应温度 130°C ，反应液 pH 值为 1，反应时间 1 天，得到三维孔洞吸气吸水晶体材料。

实施例 6： 本发明提供的杯芳烃化合物多孔吸水材料用水热法制备，反应原料是杯四芳烃磺酸钾， $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和邻菲啰啉，其摩尔比依次为 1.0: 1.0: 1.0，反应温度 140°C ，反应液 pH 值为 3，反应时间 1 天，得到三维孔洞吸气吸水晶体材料。

实施例 7： 本发明提供的杯芳烃化合物多孔吸水材料用水热法制备，反应原料是杯四芳烃磺酸钠， $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和邻菲啰啉，其摩尔比依次为 1.0: 1.0: 1.0，反应温度 140°C ，反应液 pH 值为 3，反应时间 7 天，得到三维孔洞吸气吸水晶体材料。

实施例 8： 本发明提供的杯芳烃化合物多孔吸水材料用水热法制备，反应原料是杯四芳烃磺酸钠， $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和邻菲啰啉，其摩尔比依次为 1.0: 1.0: 1.0，反应温度 140°C ，反应液 pH 值为 6，反应时间 7 天，得到三维孔洞吸气吸水晶体材料。

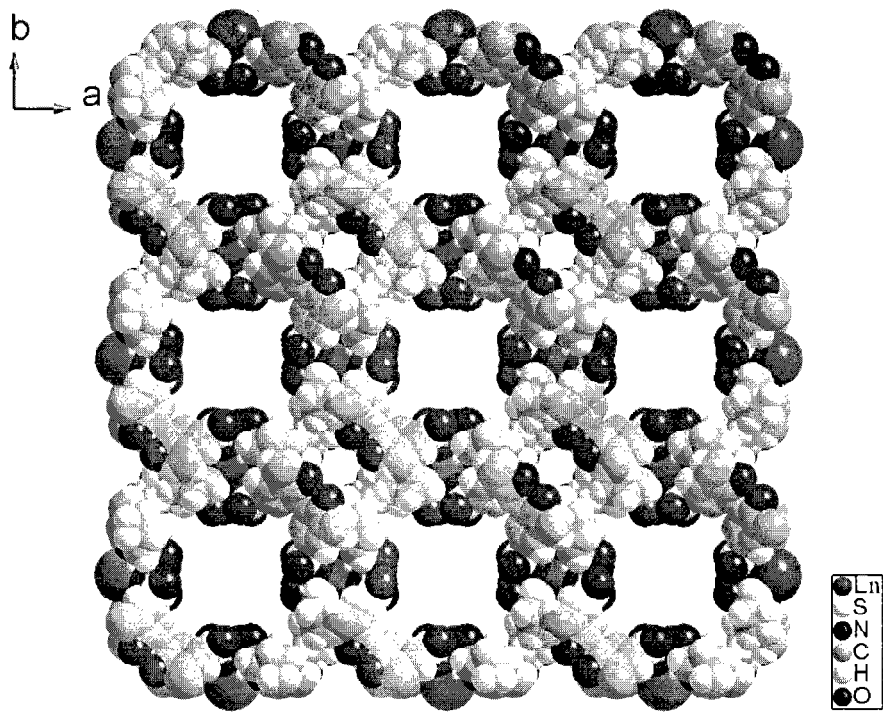


图 1

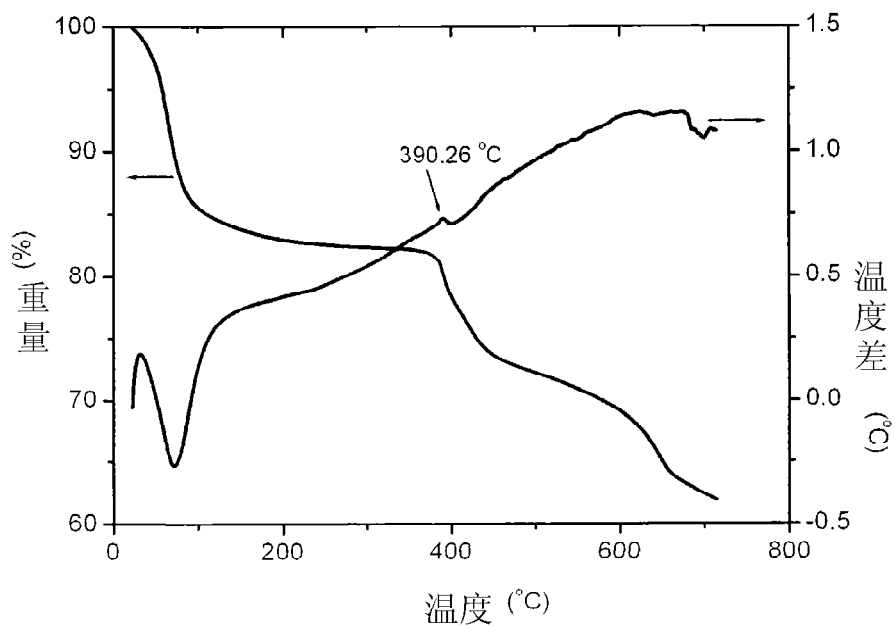


图 2

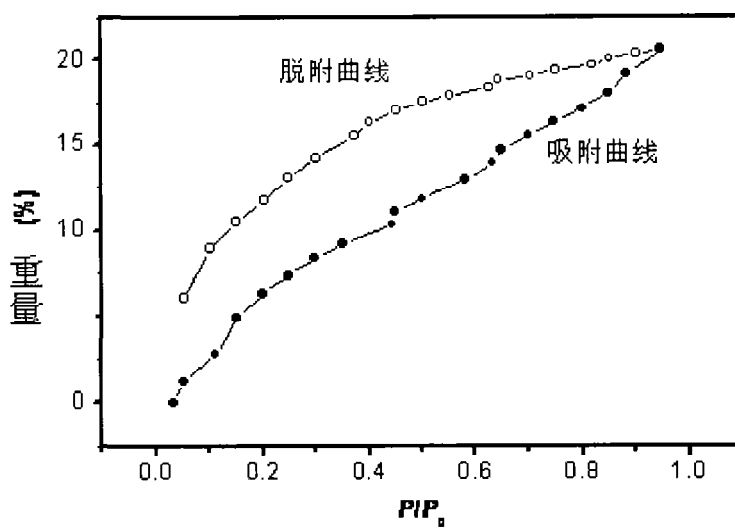


图 3